

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-302323  
(43)Date of publication of application : 19.11.1996

---

(51)Int.CL C09J161/10  
C09J109/02  
C09J123/28  
C09J127/06

---

(21)Application number : 07-136180 (71)Applicant : NOK CORP  
(22)Date of filing : 10.05.1995 (72)Inventor : FUJIMOTO KENICHI  
SUZUKI TAKESHI  
EGUCHI RIKITO

---

## (54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vulcanizing adhesion compsn. effectively applicable to metallic members such as parts involving the problems of dimensional accuracy and fitting parts, and capable of exhibiting a good adhesion to NBR or hydrogenated NBR having a middle or lower nitrile unit content.

CONSTITUTION: This compsn. comprises a resol phenolic resin, an epoxy-modified phenolic resin, an unvulcanized NBR or unvulcanized NBR blended with a vinyl chloride resin, and chlorinated polyethylene. It is pref. prep'd. in soln. in an org. solvent. It is possible to obtain an adhesion product comprising a metal and a vulcanization product of NBR or hydrogenated NBR by, for example, applying the compsn. to a metal plate, air-drying at room temp. followed by drying under heating, bonding an unvulcanized NBR or hydrogenated NBR blend to the plate, and vulcanizing to product under pressure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3391148  
[Date of registration] 24.01.2003  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-302323

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 161/10	J E T		C 0 9 J 161/10	J E T
109/02	J E D		109/02	J E D
123/28	J C L		123/28	J C L
127/06	J C P		127/06	J C P

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-136180	(71)出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22)出願日	平成7年(1995)5月10日	(72)発明者	藤本 健一 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ オーケー株式会社内
		(72)発明者	鈴木 剛 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ オーケー株式会社内
		(72)発明者	江口 力人 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ オーケー株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 加硫接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 尺寸精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができ、しかも従来接着が困難であるとされていた中ニトリルNBR以下のニトリル含量のNBRまたは水素化NBRに対しても良好な接着性を示す、金属とNBRまたは水素化NBR加硫物との接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物を提供する。

【構成】 レゾール型フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、未加硫NBRまたは塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRおよび塩素化ポリエチレンを用い、有機溶剤溶液として、加硫接着剤組成物を調製する。この組成物を金属板上に塗布し、室温下で風乾させた後乾燥処理を行い、そこに未加硫NBRまたは水素化NBR配合物を接合させ、加圧加硫して、金属とNBRまたは水素化NBR加硫物の接着を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レゾール型フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、未加硫NBRまたは塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRおよび塩素化ポリエチレンを含有してなる加硫接着剤組成物。

【請求項2】 レゾール型フェノール樹脂とエポキシ変性フェノール樹脂とがそれぞれ約50～90重量%および約50～10重量%の割合で用いられた請求項1記載の加硫接着剤組成物。

【請求項3】 有機溶剤溶液として調製された請求項1記載の加硫接着剤組成物。

【請求項4】 金属とNBRまたは水素化NBR加硫物との接着に用いられる請求項1、2または3記載の加硫接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加硫接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属とNBRまたは水素化NBR加硫物との接着などに有効に用いられる、耐食性にすぐれた加硫接着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、金属とNBR加硫物との接着には、塩化ゴム系またはノボラック型フェノール樹脂系の接着剤が用いられているが、これらの接着剤を用いた場合には少なくとも $5\mu$ mの膜厚が必要となる。このため、金属部材の寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの場合には、ゴム接着部のみの部分塗りを行わなければならないなど、作業性の上での問題がみられた。

【0003】 また、これらの接着剤を用いた場合、中高ニトリルNBR以上の高ニトリル含量のNBR加硫物では良好な接着性が示されるものの、中ニトリルNBR以下のニトリル含量のものでは、接着性が急激に低下する\*

\*という欠点がみられる。

【0004】 一方、レゾール型フェノール樹脂を加硫接着用プライマーの一成分として用いた金属とNBRとの接着方法が先に本出願人によって提案されており(特開平2-55782号公報)、この接着方法では、エポキシ樹脂およびレゾール型フェノール樹脂を含有する加硫接着用プライマーを金属上に塗布し、焼付け処理を行った後NBR用フェノール樹脂系加硫接着剤を塗布し、そこに未加硫のNBR配合物を接合させてNBRの加硫温度で加圧加硫することが行われているが、この方法で用いられているエポキシ樹脂およびレゾール型フェノール樹脂は、単なるプライマー用途でしかない。

【0005】 更に、従来この種の用途に用いられている塩化ゴム系接着剤では、温水、塩水環境下での耐久性に乏しいという欠点もみられる。

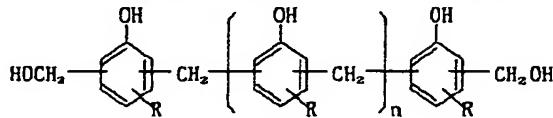
## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができ、しかも従来接着が困難であるとされていた中ニトリルNBR以下のニトリル含量のNBRまたは水素化NBRに対しても良好な接着性を示す、金属とNBRまたは水素化NBR加硫物との接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、レゾール型フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、未加硫NBRまたは塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRおよび塩素化ポリエチレンを含有する加硫接着剤組成物によって達成される。

【0008】 レゾール型フェノール樹脂としては、次の一般式で表わされるようなものが用いられる。

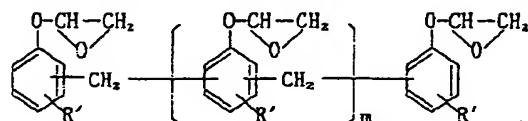


R : 水素原子またはメチル基

n : 1～6 (平均)

\*が用いられる。

【0009】 また、エポキシ変性フェノール樹脂としては、次の一般式で表わされるようなノボラック型のもの※40



R' : 水素原子またはメチル基

n : 1～6 (平均)

NBRを任意に用いることができるが、一般には他の成分との相溶性の点から中高ニトリル含量のものが好んで用いられる。また、塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRとしては、塩化ビニル樹脂ブレンド量が約15～50重量

【0010】 未加硫NBRとしては、市販品である極高ニトリル含量(ニトリル含量43%以上)、高ニトリル含量(同36～42%)、中高ニトリル含量(同31～35%)、中ニトリル含量(同25～30%)、低ニトリル含量(同24%以下)の各種

%、好ましくは約15~35重量%の中高ニトリル含量NBRが好んで用いられる。

【0011】また、塩素化ポリエチレンとしては、好ましくは塩素含有量が約60~70%のものが用いられる。

【0012】以上の各成分の内、レゾール型フェノール樹脂とエポキシ変性フェノール樹脂とは、前者が約50~90重量%、好ましくは約70~85重量%、また後者が約50~10重量%、好ましくは約30~15重量%の割合で用いられる。エポキシ変性フェノール樹脂の割合がこれより多くなると、NBRとの接着性が低下するようになり、一方これ以下では耐食性の改善効果がみられなくなる。

【0013】未加硫NBRまたは塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRは、これら両者のフェノール樹脂100重量部当り約10~30重量部、好ましくは約15~25重量部の割合で用いられる。これ以上の割合で用いられると、接着剤の硬化速度が遅くなつて、加硫時に接着層が流されてしまう事態をひき起すことがあり、一方これ以下の使用割合ではNBRとの接着性が悪くなる。

【0014】また、塩素化ポリエチレンは、上記両者のフェノール樹脂100重量部当り約5~20重量部、好ましくは約8~15重量部の割合で用いられる。塩素化ポリエチレンがこれより多く用いられるとき、接着剤層が脆くなり、金属をかしめたとき接着剤層が割れて脱落するようになり、一方これより少なく用いられるとき、金属面との接着性が低下するようになる。

【0015】これらの各成分を必須成分とする加硫接着剤組成物は、有機溶剤溶液として調製される。有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類またはトルエン、キシレン等

(配合例I)

NBR(グッドイヤー社製品ケミガムN715B; 中ニトリル)	100重量部
S R F カーボンブラック	40
タルク	20
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジオクチルフタレート	5
N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン	2
イオウ	0.5
テトラメチルチウラムジスルフィド	2
2-メルカプトベンゾチアゾール	1

(配合例II)

NBR(グッドイヤー社製品ケミガムN917; 低ニトリル)	100重量部
F E F カーボンブラック	20
M T カーボンブラック	40
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジオクチルセバケート	5
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン	1
イオウ	1
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	2

の芳香族炭化水素類が好んで用いられるが、必須各成分の溶解性の点からは、これらの混合溶剤として用いることが特に好ましい。混合溶剤として用いられる場合には、ケトン類および芳香族炭化水素類が共に約30~70重量%、好ましくは約40~60重量%の割合で混合して用いられる。

【0016】有機溶剤溶液としての接着剤組成物の調製は、まず有機溶剤に未加硫NBRまたは塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫NBRを溶解させた後、レゾール型フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂および塩素化ポリエチレンを添加し、溶解させることによって行われる。その固形分濃度は、約1~30重量%、好ましくは約3~15重量%となるように調整される。固形分濃度をこれ以上とすると、接着剤のボットライフが極端に短くなり、実用上の使用に耐えなくなる。

【0017】接着は、この加硫接着剤組成物溶液を、脱脂および化成処理した軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛等の金属上に塗布し、室温下で風乾させた後、約150~230°C、好ましくは約180~220°Cで約5~30分間程度の乾燥を行い、そこに未加硫のNBRまたは水素化NBR配合物を接合させて、NBRまたは水素化NBRの加硫温度で加圧加硫することにより行われる。加硫接着剤組成物溶液の塗布は、必要に応じて複数回行われるが、1回の塗布でも良く、その膜厚も約5μmであっても十分なる接着性能が発揮される。

【0018】未加硫のNBRまたは水素化NBR配合物としては、例えば次のような配合例のものが用いられる。

5

6

## ジ-2-ベンゾチアソリルジサルファイド

3

## (配合例III)

N B R(グッドイヤー社製品ケミガムN615B;中高ニトリル)100重量部	
S R Fカーボンブラック	40
タルク	20
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジオクチルフタレート	5
N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン	2
イオウ	0.5
テトラメチルチウラムジスルフィド	2
2-メルカプトベンゾチアゾール	1

## (配合例IV)

N B R(グッドイヤー社製品ケミガムN917;低ニトリル)	100重量部
S R Fカーボンブラック	80
M Tカーボンブラック	20
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジオクチルフタレート	6
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン	1.5
ジクミルバーオキサイド	2
トリアリルイソシアヌレート	0.5

## (配合例V)

水素化N B R(日本ゼオン製品ゼットボール2020)	100重量部
S R Fカーボンブラック	50
酸化マグネシウム	5
ステアリン酸	1
トリアリルイソシアヌレート	1
1,3-ジ第3ブチルバーオキシソプロピルベンゼン	1.5

## 【0019】

【発明の効果】本発明に係る加硫接着剤組成物は、一液塗工で金属とN B Rまたは水素化N B R加硫物との接着などに有効に用いることができ、その際寸法精度が問題となる部品や嵌め込み部品などの金属部材にも効果的に適用することができる。しかも、従来塩化ゴム系接着剤を除いては、接着が困難であるとされていた中ニトリル\*

\* N B R以下のニトリル含量のものに対しても良好な接着性が示され、更に塩化ゴム系接着剤を用いた場合の欠点とされていた温水、塩水中においても、すぐれた耐食性が發揮される。

## 【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

## 【0021】実施例1～5

レゾール型フェノール樹脂 (大日本インキ化学工業製品AF-2639)	80重量部
エポキシ変性フェノール樹脂 (大日本インキ化学工業製品エピクロンN695)	20
未加硫N B R(ケミガムN615B)	18
塩素化ポリエチレン(ダイソー製品Z-200)	10
メチルエチルケトン	600
トルエン	600

以上の各成分から調製された接着剤組成物溶液を、リン酸亜鉛被膜処理した軟鋼板上に塗布し、室温下に30分間放置した後200℃で15分間の乾燥処理を行い、そこに前

記配合例I～Vの未加硫配合物を接合させ、180℃で10分間の加圧加硫を行った。

## 【0022】実施例6～10

レゾール型フェノール樹脂(AF-2639)	85重量部
エポキシ変性フェノール樹脂(エピクロンN695)	15
塩化ビニル樹脂ブレンド未加硫N B R	15

(日本ゼオン製品ニポール1203JN)

塩素化ポリエチレン(ダイソーモルトZ-200)	15
メチルエチルケトン	700
トルエン	800

以上の各成分から調製された接着剤組成物溶液を、リン酸亜鉛被膜処理した軟鋼板上に塗布し、室温下に30分間放置した後190°Cで15分間の乾燥処理を行い、そこに前記配合例I～Vの未加硫配合物を接合させ、180°Cで10分間の加圧加硫を行った。

## 【0023】比較例1～5

実施例1～5において、レゾール型フェノール樹脂量を20重量部に、またエポキシ変性フェノール樹脂量を80重量部にそれぞれ変更した。

## 【0024】比較例6～10

実施例6～10において、レゾール型フェノール樹脂量を15重量部に、またエポキシ変性フェノール樹脂量を85重量部にそれぞれ変更した。

## 【0025】比較例11

配合例IIの未加硫配合物に適用される実施例2の接着剤組成物溶液において、未加硫NBRが用いられなかつた。

## 【0026】比較例12

配合例IIの未加硫配合物に適用される実施例2の接着剤

組成物溶液において、塩素化ポリエチレンが用いられなかった。

## 【0027】比較例13～14

リン酸亜鉛被膜処理した軟鋼板上に、市販の接着剤(プライマー：ロード社製品ケムロック205、カバーコート：同社製品ケムロック220)を塗布し、そこに配合例IまたはIIの未加硫配合物を接合させ、180°Cで10分間の加圧加硫を行った。

【0028】以上の各実施例および比較例で得られた接着物について、JIS K-6301に従って90°剥離試験を行い、剥離力(単位：KN/mm)およびゴム残り面積率(単位：%)をそれぞれ求めた。また、温水浸漬試験(80°Cの水中に168時間浸漬)および塩水噴霧試験(35°Cで5%食塩水を168時間噴霧)を行った後、同様の測定を行った。更に、接着剤塗布軟鋼板の90°折曲げ試験による接着剤層の割れの有無を観察した。得られた結果は、次の表に示される。

## 【0029】

表

例	試験前		温水浸漬後		塩水噴霧後		折曲げ 割れ
	剥離力	残り面積	剥離力	残り面積	剥離力	残り面積	
実施例1	6.2	100	4.9	95	4.1	100	なし
" 2	5.4	"	4.3	90	3.9	95	"
" 3	7.3	"	5.8	100	6.0	100	"
" 4	5.6	"	4.7	95	4.0	95	"
" 5	8.6	"	7.8	100	7.5	100	"
" 6	6.4	"	4.8	100	4.2	95	"
" 7	5.6	"	4.2	95	4.0	90	"
" 8	7.9	"	5.9	100	6.3	90	"
" 9	5.4	"	4.3	90	4.6	95	"
" 10	9.0	"	8.2	95	8.0	90	"
比較例1	1.2	20	0.6	10	0.2	0	なし
" 2	0.9	10	0.4	5	0.3	0	"
" 3	1.5	30	0.9	10	0.5	0	"
" 4	2.2	20	1.2	15	0.6	5	"
" 5	3.1	20	1.5	10	0.9	5	"
" 6	0.9	30	0.5	20	0.2	0	"
" 7	0.8	40	0.3	0	0.2	0	"
" 8	1.2	20	0.8	20	0.5	5	"
" 9	2.1	30	1.0	10	0.8	10	"
" 10	2.9	40	1.6	30	1.0	10	"
" 11	0.8	0	-	-	-	-	-
" 12	0.4	0	-	-	-	-	-
" 13	6.8	100	3.2	50	2.5	20	あり
" 14	5.5	100	2.1	40	1.8	20	"